

УДК 678.073.002.68

Бухкало С.І., канд. техн. наук, професор

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), м. Харків, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ УТИЛІЗАЦІЇ ПОЛІОЛЕФІНОВОГО ПАКУВАННЯ ТА ТАРИ

Вступ. Основна мета розробки фундаментальних методів утилізації полімерної частки ТПВ (зокрема пакування та тари з поліолефінів), що зібрана за схемою попередньої ідентифікації-класифікації споживачами – це наукове обґрунтування вибору технологій комплексних інноваційних проектів для забезпечення мінімуму або повної відсутності викидів у навколишнє середовище, а також виробництво максимуму цільових кінцевих продуктів та сировини. Найбільш повно ці завдання можуть бути досягнуті при використанні системи попереднього сортування, ідентифікації-класифікації та роздільної утилізації-переробки різновидів відходів, зокрема, плівкового поліолефінового пакування та тари (ПОПТ) за допомогою сучасних технологій. В комплексне попереднє дослідження з метою проведення процесів ресурсо- та енергозаощадження утилізації-переробки або утилізації-модифікації поліолефінової частки полімерних відходів різного походження після закінчення терміну їх споживання як складової частини ТПВ, необхідно включати їх фізико-хімічний і фізико-механічний аналіз, а також технологічні (наприклад, розрив розплаву, наявність і кількість геліфракції, киснеутримуючих та ненасичених груп і т.і.), технічні, екологічні та соціальні складові з урахуванням особливостей енергоефективної роботи обладнання та комфортного проживання населення.

Актуальність. Попит на всі види пакування у світі подовжує тенденцію до збільшення – протягом декількох останніх років локалізація виробництва в основних сегментах досягла майже 100%, що потребує визначення факторів росту на перспективу. Але, в той же час виробник асортименту продукції з полімерних матеріалів не причетний до її будь-якої переробки або утилізації-модифікації після закінчення строку споживання, що має великий ряд негативних екологічно-небезпечних наслідків для населення України, наприклад: 1) більш ніж 6000 легальних сміттєзвалищ (26 % з них вже мають перенавантаження за об'ємами) та 33000 нелегальних сміттєзвалищ, що складає 2–7 % території країни; 2) у 2015 році кількість сміття складала 12 млн. т на рік, а середній українець відніс до сміттевого баку 268 кг побутового сміття; 3) кількість сміття на звалищах оцінюють більше ніж 12,5 млрд. т [1] і т.і.

Основна частина з аналізу ситуації. Важливо відзначити, що ринок ППТ має значну частку поліпропілену (ПП, рис. 1), який у 2016 р. подовжив зростання, також позитивну динаміку показав і ринок поліетилену низької щільності (ПЕНЩ). Доля сегмента упаковки в загальному обсязі споживання ПП становила 46% (рис. 1), ПЕНЩ – 71% (рис. 2) [2].

Провідні позиції у світі (рис. 1 та рис. 2) представлені за динамікою розвитку ринку (перший стовпчик, %) та зростання споживання ПП і ПЕНЩ на душу населення (другий стовпчик, кг/1 людину). Таким чином, у світі залишається досить високий потенціал для зростання споживання даних видів полімерів і його необхідно використовувати. Новою тенденцією у вимогах до полімерної сировини для виробників пакування та тари 2016 р. є поява спеціальних вимог у визначенні властивостей полімерних матеріалів для пакування, наприклад, для ПП і ПЕНЩ: вони доповнені підвищенням до щільності і показника текучості розплаву (ПТР). Така тенденція, наприклад, дозволяє покращити фізико-механічні характеристики плівки, а також розширити області застосування та асортименту продукції із спеціальними властивостями з урахуванням потреб споживачів кінцевого продукту.

Потенціал розвитку ринку полімерного пакування та тари практично всі виробники сьогодення бачать у створенні спеціальних рішень спільно з переробниками та кінцевими споживачами. Розробка нових рішень не тільки разом з переробником, але й з кінцевим споживачем – це інноваційна складова науко-обґрунтованого менеджменту комплексних проектів виробництва тари та пакування. Інноваційна робота над індивідуальними рішеннями має багато напрямків переробки полімерної сировини, наприклад, випускати плівки багат шарові ламіновані підвищеної якості з особливою класифікацією для споживання у різних

галузях промисловості; вводити добавки для попередження розриву розплаву та зменшують кількість гельфракції для поліетилену, що знижує час простоїв обладнання і створює конкурентну перевагу – дає можливість виходу на нові ринки. В тому числі слід відзначити, що при виробництві полімерного пакування та тари, використовуються імпорتنі клейові системи і адгезиви, барвисті системи і пігментні концентрати, технічні лаки, різні розчинники, двоокис титану, ефіри целюлози цивільного призначення, широкий асортиментний ряд полімерної сировини, який повинен мати свій розвиток в Україні.

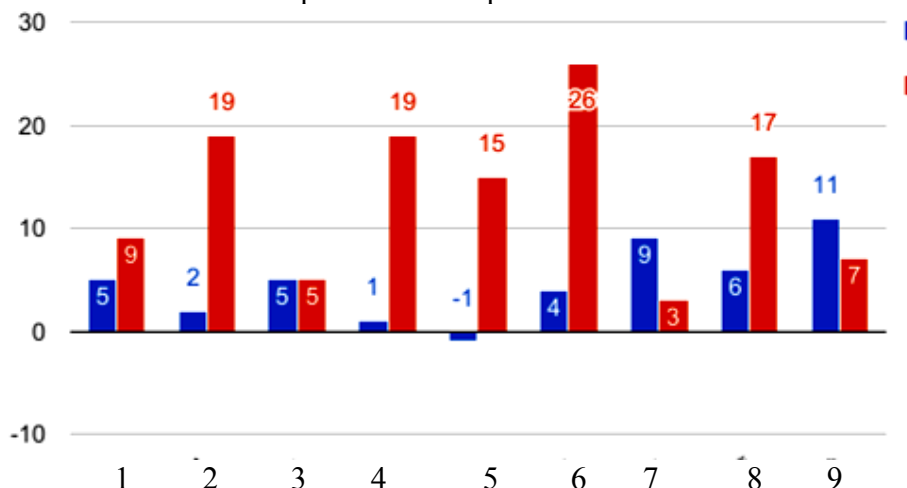


Рисунок 1 – Діаграма використання поліолефінів (ПП):

1 – світ без 2–8, 2 – США, 3 – Латинська Америка, 4 – Західна Європа, 5 – Центральна Європа, 6 – Туреччина, 7 – Індія, 8 – Китай, 9 – РФ

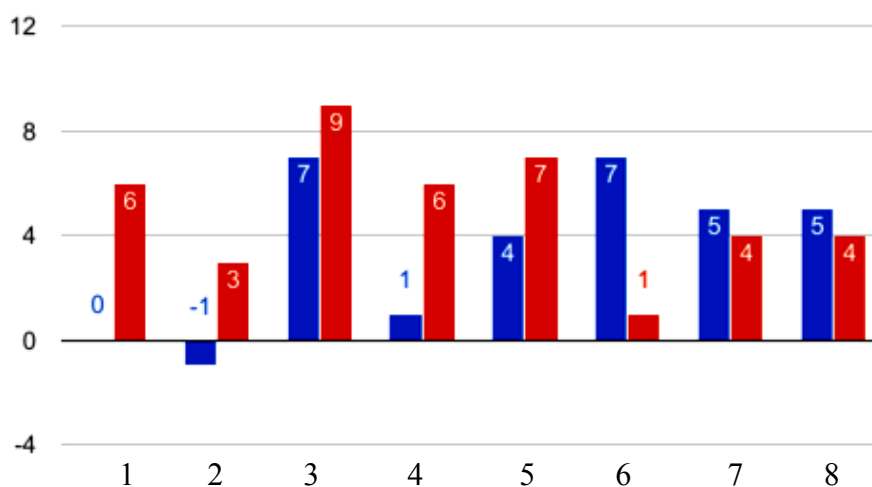


Рисунок 2 – Діаграма використання поліолефінів (ПЕНЩ):

1 – США, 2 – Латинська Америка, 3 – Західна Європа, 4 – Центральна Європа, 5 – Туреччина, 6 – Індія, 7 – Китай, 8 – РФ

При цьому в Україні, практично, повністю відсутні або знаходяться в зародковому стані розробки законодавства з розширення відповідальності виробників ППТ. Така ситуація, перш за все пов'язана з тим, що тільки екологічні служби приймають участь у формуванні такого законодавства, а науковці інженери-технологи високої кваліфікації зі спеціальності 05.17.06 «Технологія і переробка пластичних мас та склопластиків» не мають доступу до комісій міністерств та відомств з цих питань. Але ще у 80–90-х роках минулого сторіччя у Харкові ефективно працював науково-дослідний інститут вторинних ресурсів [3–7] з утилізації різновидів окремих видів багатонашних полімерних відходів у різних регіонах СРСР. Слід відзначити, що такі технології треба обов'язково оснащати схемою попередньої ідентифікації-класифікації виробниками та/або споживачами, вибором науково-обґрунтованих процесів синергетичної утилізації-модифікації – вибору технологій комплексних інноваційних проектів для забезпечення мінімуму або повної відсутності викидів, а також виробництва максимуму

цільових кінцевих продуктів, сировини та енергоресурсів. Парадоксальність ситуації зв'язана з тим, що: 1) ППТ не включене до переліку виробів, що підлягають утилізації після втрати ними споживчих властивостей, тобто не має можливості скласти адекватну звітність, і створює недостовірну статистику по утворенню відходів; 2) відсутній реєстр офіційних сміттєзвалищ та їх класифікація за об'ємами та видами відходів; 3) відсутня стадія виділення харчових відходів; 4) відсутній попередній збір поліолефінової частки ППТ як частини ТПВ яка здатна до багатократної переробки або утилізації-модифікації і т.і.

Аналіз передумов розробки процесів переробки плівкових полімерних відходів. Об'єкт дослідження хіміко-технологічна система (ХТС) – комплексна переробка-утилізація полімерної частки твердих побутових відходів, яку можна визначити за схемою технологічної структури стадій виробництва і заданих параметрів у взаємодії з навколишнім середовищем [3–9]:

ПІДГОТОВЧІ → ОСНОВНІ → ЗАКЛЮЧНІ.

До підготовчих стадій входять операції ідентифікації-класифікації сировини та енергетичних ресурсів ХТС за вхідними змінними та інформаційними сигналами; основні стадії виробництва – це структура і параметри ХТС з урахуванням вибору стадії утилізації-модифікації; заключні стадії виробництва визначаються вихідними змінними та інформаційними сигналами, як результатами функціонування ХТС. Формально технологічну структуру комплексної ХТС (G_k) утилізації полімерної частки ТПВ можна означити числом елементів визначеного конструкційного або технологічного типу (n_e), у яких проходять хіміко-технологічні процеси (g_e) за визначеними закономірностями взаємозв'язків між окремими елементами (Р) та числом технологічних потоків (n_p): $G_k = G_k \{n_e(g_e), P, n_p\}$. Параметри потоків – характеристики особливостей протікання фізико-хімічних та умов проведення хіміко-технологічних процесів (ХТП), поділяють на конструкційні та технологічні з урахуванням інженерно-апаратного оформлення кожного ХТП та системи в цілому.

Розробка процесів переробки ППТ нерозривно пов'язана з їх миттям і подальшим сушінням, отже, і з вивченням основних закономірностей тепло- і вологопереноса в полімерних відходах, як складової ТПВ. Сукупність зведень з тепло- і вологопереноса ППТ, їх фізико-хімічних властивостей та форми зв'язку вологи з вологими матеріалами дає можливість визначити оптимальний режим переробки полімерного матеріалу отриманого з ТПВ за розробленими нами алгоритмами ідентифікації-класифікації (рис. 3).

Нами досліджено зміни вмісту кисневмісних, а також ненасичених груп (табл. 1) в процесі експлуатації ППТ в результаті дії різних факторів: ненасичені групи з'являються в результаті диспропорціонування радикалів, що утворилися в процесі деструкції. Звертає на себе увагу зменшення вмісту метильних груп в умовах експлуатації в літні місяці з 5,67 до 3,7 на 100 атомів вуглецю з місяця в місяць. Не виключена можливість відщеплення водню від метильної групи з утворенням радикала, що приймає надалі участь у процесах радикально-ланцюгової окисної деструкції. Слід зазначити, що за результатами наших досліджень, максимальний сумарний вміст кисню в процесі експлуатації в літні місяці досягається за 90 діб. Можливо, що це максимальний вміст є межею. Нами визначено, що кисень дифундує переважно в аморфні області [4, 8], де вільний об'єм більший, ніж у кристалічних областях. Аморфні області займають від 40 до 50% об'єму зразка, вони можуть бути розподілені у всій масі, пронизуючи плівку на всю товщину.

Таблиця 1 – Зміна кількості ненасичених груп та молекулярної маси в поліетиленовій плівці

Час експлуатації, діб	Вміст ненасичених груп на 100 атомів вуглецю					Молекулярна маса $\times 10^{-3}$
	Вінільна	Вініліденова	Трансвініленова	Підсумок	Метильна	
0	0,0142	0,0974	0,0113	0,1230	5,6720	46
30 літо	0,0192	0,0620	0,0125	0,0940	5,0910	44
62 літо	0,0583	0,0558	0,0290	0,1430	4,5210	43
128 літо	0,1385	0,0400	0,0300	0,2085	3,6980	18
30 осінь	0,0164	0,0769	0,0154	0,1087	4,9520	45
90 осінь	0,0111	0,0636	0,0145	0,0892	4,9630	43

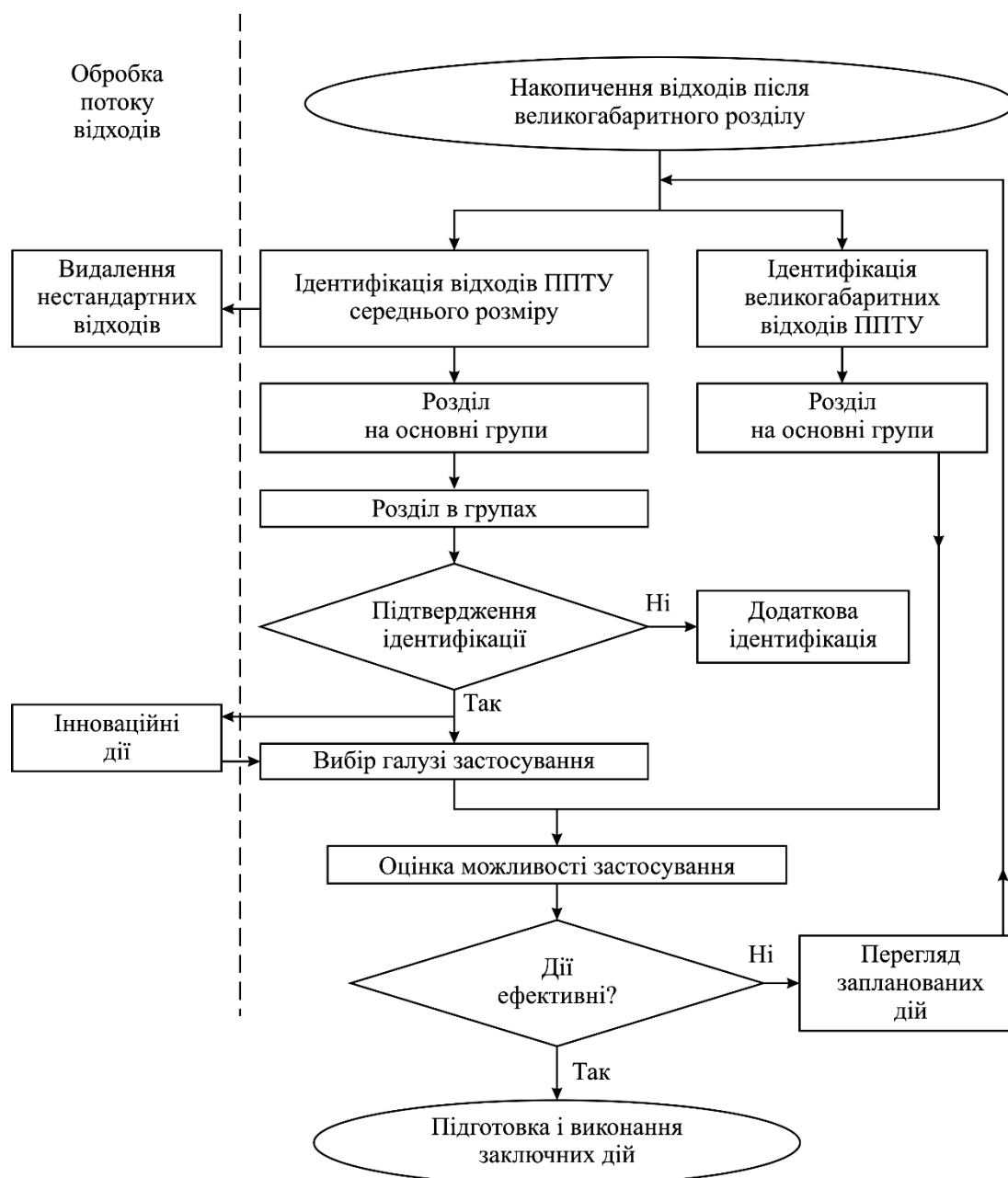


Рисунок 3 - Алгоритм процесів ідентифікації-класифікації поліолефінової частки ППТ

Отримані дані дозволили визначити нам число кисневмісних груп, що припадають на одну ланку поліетилену: $P=2,21 \cdot 28/(100 \cdot 16)=0,39$ тобто в 100 ланках міститься 3,9 кисневмісних ланки [3–5], а на сегмент припадає близько 1,3 кисневмісних ланки. Кисневмісні ланки повинні бути переважно в аморфній частині полімеру, але цілком можливою є наявність їх в кристалічній частині, як при обриві на виході з кристалічної в аморфну частину, так і в дефектах кристалічної частини. Природно припустити, що при окисленні обрив ланцюга відбувається переважно при переході ланцюга з кристалічної в аморфну частину. Деформація виступаючої з кристалічною частини ланцюга велика і ділянка ланцюга в цій зоні подібний консольно-закріпленій балці. Обрив ланцюга може бути підтверджений помітним зниженням молекулярної маси розчинної частини поліетилену в процесі експлуатації (табл. 1).

Слід зазначити, що при зберіганні і транспортуванні відходів ППТ до місця їх переробки, як правило, відбувається забруднення матеріалу. Тому в технологічному циклі перед агломерацією необхідні процеси видалення домішок. Якість агломерату, отриманого з висушених відходів, вище в порівнянні з агломератом з мокрих відходів (табл. 2). Причому

найбільше це можна відзначити для поліетилену ніж для поліпропілену.

У якості прикладу з розробки процесу утилізації-модифікації поліетиленової плівки тривалої експлуатації нами рекомендований метод хімічного спінювання вторинного поліетилену (СВПЕ), отриманого на основі об'єкта дослідження ППТ. Дослідження проводили за допомогою методу повного факторного експерименту (табл. 3).

Таблиця 2 – Зміни фізико-механічних та хімічних властивостей ППТ

Матеріал	Кількість складно-ефірних груп, %	Відносне подовження при розриві, %	ПТР вторинної сировини, г/10 хв	Насипна щільність, г/см ³
Поліетилен первинний	0	600	1,8–2,0	0,50
Агломерат з вологої плівки	0,52	310,6	0,92	0,36
Агломерат з сухої плівки	0,45	352,0	0,77	0,38
Поліпропілен первинний	0	200	2,4–5,0	0,48–0,5
Агломерат з вологої плівки	0,32	98,9	4,33	0,38
Агломерат з сухої плівки	0,29	105,0	3,76	0,42

Таблиця 3 – Вплив параметрів контролю властивостей СВПЕ на функції відгуку Y

Параметр	Функція відгуку Y
Y_1	$Y_1 = 2987,50 + 237,50x_1 + 362,50x_2 + 337,50x_3 + 12,50x_1x_2 + 37,50x_1x_3 - 187,50x_2x_3 + 12,50x_1x_2x_3$
Y_2	$Y_2 = 44,91 + 6,58x_1 + 7,27x_2 + 9,45x_3 - 0,28x_1x_2 + 1,82x_1x_3 - 5,12x_2x_3 - 5,22x_1x_2x_3$
Y_3	$Y_3 = 0,17 + 0,0004x_1 + 0,0007x_2 + 0,0009x_3 + 0,0001x_1x_2 + 0,00013x_1x_3 - 0,0004x_2x_3 - 0,0009x_1x_2x_3$
Y_4	$Y_4 = 0,280 - 0,083x_1 - 0,120x_2 - 0,130x_3 - 0,002x_1x_2 - 0,007x_1x_3 + 0,050x_2x_3 + 0,073x_1x_2x_3$

Показники процесів спінювання: **кількість утворених комірок на 1 см² перетину зрізу СВПЕ**, прийняте в якості вихідного параметра Y_1 (%); **об'єм газової фази у процесі отримання СВПЕ** – Y_2 (%); **середній діаметр комірок** – Y_3 (%), **уявна густина СВПЕ** – Y_4 (%) та інші. Вторинний поліетилен (ОСТ 63–786–72), отриманий з поліетиленової плівки тривалої експлуатації додатково контролювали за кількістю гел'фракції, карбонільних, карбоксильних і складноефірних груп. До складу комплексу з активації процесу спінювання ППТ входить азодикарбонамід, оксид цинку, стеаринова кислота та стеарат кальцію. Розмір комірок спінених полімерів досить суттєво впливає на їх властивості: зі зменшенням розміру бульбашок газової фази (тобто з збільшення їх кількості в одиниці об'єму) міцність помітно підвищується і зростає величина граничної деформації при розриві.

Висновки. Таким чином, особливості процесів утилізації-модифікації поліолефінової частки ППТ зв'язані з оптимально організованим комплексом інноваційного проекту: 1) високий ступінь компетентності в процесах ще на стадіях ідентифікації-модифікації і, як правило, достатній практичний і теоретичний досвід з питань розробки нестандартних рішень [3–9]; 2) напрямок синергетичної утилізації-модифікації полімерних відходів виробництва вторинних полімерів на комплексних підприємствах із залученням методів математичного моделювання для оптимізації процесів з точки зору ресурсо- та енергозбереження [10–15]; 3) у запропонованих комплексних системах можливе створення безвідходних оптимальних технологічних процесів на існуючих підприємствах хімічної промисловості, які в даний час завантажені не на 100% [3, 14]; 4) систему утилізації ТПВ і, зокрема, полімерних відходів, не можна розглядати як чисто технологічну, намагаючись аналізувати і враховувати в еволюції її розвитку логіку, яка підпорядковується міркуванням виключно технологічної або техніко-економічної доцільності; 5) необхідно зазначити, що система утилізації полімерних відходів і вибір промислових об'єктів для реалізації цих процесів є найважливішим важелем соціальної політики в руках регіональних органів влади, які формують якість життя населення і зобов'язані займатися екологічними питаннями в тому чи іншому регіоні.

Література

1. Є. Аратовська. Проект «Україна без сміття».
2. Дванадцята міжнародна конференція «Полімери в упаковці 2017», організована компанією INVENTRA (Група CREON), 18 квітня 2017 р, Москва.
3. Бухкало С.І. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи) [текст] підручник. – К. : «Центр учбової літератури», 2014. – 456 с.
4. Бухкало С.И. Исследование методов переработки отходов термопластов и композиционных материалов на их основе. Отчет о НИР, НТУ «ХПИ», Харьков, № ГР 01850021487, 1990.– 119 с.
5. Бухкало С.И. Изменение свойств в процессе эксплуатации пленки и направленная модификация вторичного полиэтилена ; дис. ... канд. техн. наук. М., 1988. – 150 с.
6. Бухкало С.И. Деякі аспекти екологічної безпеки полімерної тари та пакування харчової промисловості / Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2014. Вип. 45. Т. 3. – С. 76–79.
7. Бухкало С.І., Ольховська О.І. Основні складові комплексних підприємств енергетичного міксу. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. – Х. :НТУ «ХПІ». № 7 (1116). – С. 103–108.
8. Бухкало С.И. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов / Интегрированные технологии та энергосбережения // – Х.: НТУ «ХПІ». 2001. – № 2. – С. 106–112.
9. Бухкало С.И. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХПІ». 2014. – № 4. – С. 29–33.
10. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., КОШЕЛЕВА М.К., БУХКАЛО С.И. Общая химическая технология в примерах, задачах, лабораторных работах и тестах (уч. пособие) / Москва ИНФРА-М, 2015. – 447 с.
11. Бухкало С.І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ». 2016. – № 19 (1191). – С. 23–32.
12. Бухкало С.І., Іглін С.П. Деякі моделі дослідження структурно-хімічних змін при експлуатації полі-мерних виробів / Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХПІ». - 2016. – № 3. – С.52–57.
13. Бухкало С.І. Інноваційні технології використання відходів. 4-й міжн. конгрес Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, 21–23 вересня 2016 р., Львів. 2016. – С. 111.
14. Бухкало С.І., Ольховська О.І. та ін. Об утилизации полимерных отходов как комплексе инновационных проектов. Вісник НТУ «ХПІ». 2012. – Х. : НТУ «ХПІ». № 10. – С. 160–166.
15. Бухкало С.І. Структура потоків комплексного підприємства / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017, 17–19 травня 2017 // За ред. проф. Сокола Є.І., Ч.ІІІ, – Х.: НТУ «ХПІ». – С. 14.